

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

| | |
|--|---|
| Date of mailing: 19 April 2001 (19.04.01) | |
| International application No.: PCT/JP00/07160 | Applicant's or agent's file reference: WAZ0009 |
| International filing date: 16 October 2000 (16.10.00) | Priority date: 15 October 1999 (15.10.99) |
| Applicant: ITO, Suguru et al | |

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
22 January 2001 (22.01.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

| | |
|---|---|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35 | Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38 |
|---|---|

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F 20/42, C08L 33/18, C08L 15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F 20/42, C08L 33/18, C08L 15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2000 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2000 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2000 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA ONLINE(CA & REGISTRY file)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP, 5-9337, A (MITSUBISHI KASEI CORP.), 19 January, 1993 (19.01.93), Claims; Par. No. [0009] (Family: none) | 1-10 |
| A | JP, 62-156144, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 11 July, 1987 (11.07.87), Claims (Family: none) | 1-10 |
| A | JP, 62-212405, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 18 September, 1987 (18.09.87), Claims (Family: none) | 1-10 |
| A | JP, 58-37034, A (Nippon Zeon Co., Ltd., et al.), 04 March, 1983 (04.03.83), Claims; page 3, upper right column, line 18 to page 5, upper right column, line 9; Tables 1-4 & DE, 3229871, A & US, 4421884, A | 1-10 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

| | |
|---|---|
| * "A" Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | "Z" document member of the same patent family |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
04 December, 2000 (04.12.00)

Date of mailing of the international search report
12 December, 2000 (12.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 16 FEB 2001

WIPO

PCT

| | | |
|---|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人 の書類記号 WAZ0009 | 今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。 | |
| 国際出願番号 PCT/JPO0/07160 | 国際出願日 (日.月.年) 16.10.00 | 優先日 (日.月.年) 15.10.99 |
| 国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁷ , C08F 20/42, C08L 33/18, C08L 15/00 | | |
| 出願人 (氏名又は名称) 日本ゼオン株式会社 | | |

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

| | | |
|--|----------------------------|----------|
| 国際予備審査の請求書を受理した日 22.01.01 | 国際予備審査報告を作成した日 01.02.01 | |
| 名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 佐々木 秀次 | 4 J 8930 |
| 電話番号 03-3581-1101 内線 3494 | | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)という翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)という国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3という翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

| | | | |
|---------------|-------|------|---|
| 新規性(N) | 請求の範囲 | 1-10 | 有 |
| | 請求の範囲 | | 無 |
| 進歩性(IS) | 請求の範囲 | 1-10 | 有 |
| | 請求の範囲 | | 無 |
| 産業上の利用可能性(IA) | 請求の範囲 | 1-10 | 有 |
| | 請求の範囲 | | 無 |

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1: JP, 5-9337, A(三菱化成株式会社)、19.1月.1993
 文献2: JP, 62-156144, A(日本合成ゴム株式会社)、11.7月.1987
 文献3: JP, 62-212405, A(日本合成ゴム株式会社)、18.9月.1987
 文献4: JP, 58-37034, A(日本ゼオン株式会社)、4.3月.1983

文献1には、成分Aとして少なくとも70%以上が水素化されている共役ジエンを45~80重量%及び不飽和ニトリル20~55重量%からなるゴム成分及び、更に0~10重量%の共重合成分を添加できることが記載されている。しかし、成分Aは、本願出願に係る発明と組成比が重複せず、更に成分Bである無水マレイン酸変性ポリオレフィンとを混合した樹脂組成物で所期の目的を達成している。

文献2は、3成分からゴム組成物でその一成分として不飽和ニトリル共役ジエンゴムを用いることが記載されているが、このゴム組成物は他のゴム成分とフッ化ビニリデン樹脂の組成物とすることで所期の目的を達成している。

文献3は、4成分系ゴム状共重合体であること、不飽和ニトリルの存在割合が本願に係る発明と重複していない。

文献4は、2種の不飽和ニトリル共役ジエンゴムを組み合わせた組成物が記載されている。

本願出願の請求項1~10に係る発明は、国際調査報告で引用された上記文献1~4の何れの文献にも開示されておらず、新規性を有する。そして、本願出願の請求項1~10に係る発明の当該構成を採用することは当業者が容易に想到できたものでもない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
(PCT18条、PCT規則43、44)

| | | |
|------------------------------|---|----------------------------|
| 出願人又は代理人 の書類記号 WAZ0009 | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。 | |
| 国際出願番号 PCT/JPO0/07160 | 国際出願日 (日.月.年) 16.10.00 | 優先日 (日.月.年) 15.10.99 |
| 出願人 (氏名又は名称) 日本ゼオン株式会社 | | |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹, C08F 20/42, C08L 33/18, C08L 15/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹, C08F 20/42, C08L 33/18, C08L 15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA ONLINE(CA & REGISTRY file)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | J P, 5-9337, A(三菱化成株式会社)、19. 1月. 1993(19. 01. 93)、特許請求の範囲、段落番号[0009](ファミリーなし) | 1-10 |
| A | J P, 62-156144, A(日本合成ゴム株式会社)、11. 7月. 1987(11. 07. 87)、特許請求の範囲(ファミリーなし) | 1-10 |
| A | J P, 62-212405, A(日本合成ゴム株式会社)、 | 1-10 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 12. 00

国際調査報告の発送日

12.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

4 J

8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3494

THIS PAGE BLANK (USPTO)

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | 18. 9月. 1987(18. 09. 87)、特許請求の範囲 (ファミリーなし) JP, 58-37034, A(日本ゼオン株式会社 外2名)、 4. 3月. 1983(04. 03. 83)、特許請求の範囲、第3 頁右上欄18行~第5頁右上欄9行及び第1表~第4表 & DE, 3229871, A & US, 4421884, A | 1-10 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3 T

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

| | | |
|---|---|--|
| Applicant's or agent's file reference WAZ0009 | FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) | |
| International application No. PCT/JP00/07160 | International filing date (day/month/year) 16 October 2000 (16.10.00) | Priority date (day/month/year) 15 October 1999 (15.10.99) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 20/42, C08L 33/18, 15/00 | | |
| Applicant ZEON CORPORATION | | |

| |
|---|
| <p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p> |
| <p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p> |

| | |
|--|--|
| Date of submission of the demand 22 January 2001 (22.01.01) | Date of completion of this report 01 February 2001 (01.02.2001) |
| Name and mailing address of the IPEA/JP | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

THIS PAGE BLANK (USPTO)



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/07160

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/07160

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

| | | | |
|-------------------------------|--------|------|-----|
| Novelty (N) | Claims | 1-10 | YES |
| | Claims | | NO |
| Inventive step (IS) | Claims | 1-10 | YES |
| | Claims | | NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-10 | YES |
| | Claims | | NO |

2. Citations and explanations

Document 1: JP, 5-9337, A (Mitsubishi Kasei Corp.), 19 January, 1993 (19.01.93)
Document 2: JP, 62-156144, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 11 July, 1987 (11.07.87)
Document 3: JP, 62-212405, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 18 September, 1987 (18.09.87)
Document 4: JP, 58-37034, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 4 March, 1983 (04.03.83)

Document 1 describes a rubber component consisting of 45 to 80 wt% of a conjugated diene hydrogenated up to at least 70% or more and 20 to 55 wt% of an unsaturated nitrile, as component A, and also describes that 0 to 10 wt% of an ingredient to be copolymerized can be added. However, the component A does not even partially match the invention of the present application in composition ratio, and furthermore, a resin composition is obtained by mixing with a maleic anhydride-modified polyolefin used as component B, to achieve the intended object.

Document 2 describes a three-component rubber composition using an unsaturated nitrile-conjugated diene rubber as one of the components, but the rubber composition is used with another rubber component to make a vinylidene fluoride resin composition, for achieving the intended object.

Document 3 describes a four-component rubbery copolymer, and does not match the invention of the present application in the existence ratio of an unsaturated nitrile.

Document 4 describes a composition consisting of two different unsaturated nitrile-conjugated diene rubbers combined.

The subject matters of claims 1-10 of the present application appear to be novel since they are not disclosed in any of documents 1-4 cited in the ISR. Furthermore, a person skilled in the art could not have easily conceived of adopting the constitution in the subject matters of claims 1-10 of the present application.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 4 月 19 日 (19.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/27171 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 20/42, C08L 33/18, 15/00 (ITO, Suguru) [JP/JP]. 小辻寛幸 (KOTSUJI, Hiroyuki) [JP/JP]. 大西裕子 (OHNISHI, Hiroko) [JP/JP]; 〒210-9507 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07160
- (22) 国際出願日: 2000 年 10 月 16 日 (16.10.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 和田靖郎 (WADA, Yasuro); 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): US.
特願平 11/293269
1999 年 10 月 15 日 (15.10.1999) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 秀
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RUBBER, RUBBER COMPOSITION, AND CROSSLINKED OBJECT

(54) 発明の名称: ゴム、ゴム組成物および架橋物

(57) Abstract: A highly saturated nitrile copolymer rubber which comprises 0 to 20 wt.% 1,3-butadiene units (a), 0 to 50 wt.% saturated 1,3-butadiene units (b), 40 to 50 wt.% α , β -ethylenically unsaturated nitrile monomer units (c), and 10 to 35 wt.% and at least 8 mol% other monomer units (d) and in which the total content of the monomer units (a) and the monomer units (b) is 20 to 50 wt.%. The rubber is compounded with a crosslinking agent to crosslink it. Thus, a crosslinked rubber is obtained which has such excellent oil resistance that it has resistance to rancid gasolines and does not harden even in an oil containing a fused aromatic compound.

(57) 要約:

1, 3-ブタジエン単位 (a) 0~20 重量%、飽和化 1, 3-ブタジエン単位 (b) 0~50 重量%、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位 (c) 40~50 重量%およびこれら以外の単量体単位 (d) 10~35 重量%かつ 8 モル%以上からなり、単量体単位 (a) と単量体単位 (b) との合計含有割合が 20~50 重量%であるニトリル基含有高飽和共重合ゴムに、架橋剤を配合して架橋処理をし、耐酸敗ガソリン性を有し、縮合芳香族化合物が含まれた油中であつても硬化しないなど耐油性に優れたゴム架橋物を得る。

WO 01/27171 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

明 細 書

ゴム、ゴム組成物および架橋物

技 術 分 野

本発明は、耐油性に優れたゴム架橋物の材料となるニトリル基含有高飽和共重合ゴム、該ゴムを含有する架橋性ゴム組成物および該架橋性ゴム組成物を架橋した架橋物に関する。

背 景 技 術

自動車の高耐久性化、メンテナンスフリー化が要求されているが、それに伴い、自動車部品についても高耐久性化が要求されるようになってきている。特に、ゴム部品については、ガソリン、潤滑油などの油と接触する部分の体積変化が小さいことが求められていた。

油による体積変化が小さいゴムとしては、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムのようなニトリル基含有炭化水素ゴムを水素添加することによって、構造中の炭素-炭素二重結合量を減らしたニトリル基含有高飽和共重合ゴムが提案されている（特開昭54-132647号公報など）。ニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物は、耐酸敗ガソリン性、耐オゾン性が極めて優れていることから、自動車用シール、ホースを中心に広く使用されている。しかし、二元共重合体を水素添加して得たニトリル基含有高飽和共重合ゴムでは、潤滑油やガソリンなどと接触させると硬化する場合があります、ゴム弾性を長期間維持できないという問題があった。また、第三モノマーを共重合させて水素添加した場合について、油に接触させても硬化しない単量体単位の組成比は知られていなかった。

潤滑油、ガソリンなどには、原油からの精製段階で高沸点物である縮合芳香族化合物、例えば、 α -ナフトール、アントラセン、フェナントレンなどが微量残存していることがあり、これらの縮合芳香族化合物がゴムの高分子鎖の運動性を阻害するため、ニトリル基含有高飽和共重合ゴムの油中硬化現象が生じると考えられている。しかし、微量の縮合芳香族化合物を除去し、ニトリル基含有高飽和共重合ゴムの硬化を抑制するという原油精製品の改良は困難である。そのため、原油精製品中でも硬化しにくく

するというニトリル基含有高飽和共重合ゴムの改良が望まれていた。

また、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体、共役ジエン系単量体および不飽和カルボン酸系単量体を共重合し、水素添加して、耐寒性を改良した高飽和共重合ゴムが提案されている（特開昭63-95242号公報など）。しかし、このゴムの架橋物は、ゴムのニトリル系単量体単位含有量が低いため、油、特にガソリンに接触させると、大きく体積変化するという問題があった。

発 明 の 開 示

本発明の目的は、耐酸敗ガソリン性を維持したまま、縮合芳香族化合物が含まれた油中であっても硬化せず、また体積変化の小さいゴム架橋物の材料となるニトリル基含有高飽和共重合ゴム、該ゴムを含有する架橋性ゴム組成物および該架橋性ゴム組成物を架橋した架橋物を提供することにある。

本発明者らは、上記目的達成のために、鋭意努力した結果、特定の単量体単位組成を有するニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋させることにより、耐油中膨潤性、耐酸敗ガソリン性および耐油中硬化性に優れた架橋物が得られることを見出し、この知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

かくして本発明によれば、1, 3-ブタジエン単位 (a) 0~20重量%、飽和化1, 3-ブタジエン単位 (b) 0~50重量%、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位 (c) 40~50重量%およびこれら以外の単量体単位 (d) 10~35重量%かつ8モル%以上からなり、単量体単位 (a) と単量体単位 (b) との合計含有割合が20~50重量%であるニトリル基含有高飽和共重合ゴムが提供される。

また、本発明によれば、該ゴムおよび架橋剤を含有する架橋性ゴム組成物が提供される。

さらに、本発明によれば、該架橋性ゴム組成物を架橋した架橋物が提供される。

発明を実施するための最良の形態

(ニトリル基含有高飽和共重合ゴム)

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴムは、1, 3-ブタジエン単位 (a) 0~20重量%、飽和化1, 3-ブタジエン単位 (b) 0~50重量%、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位 (c) 40~50重量%およびこれら以外の単量体

単位 (d) 10～35重量%かつ8モル%以上を含有し、単量体単位 (a) と単量体単位 (b) との合計含有割合が20～50重量%のものである。

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴムの構造中の1, 3-ブタジエン単位 (a) の含有割合は、0～20重量%、好ましくは0～15重量%、より好ましくは0～10重量%である。1, 3-ブタジエン単位 (a) の含有割合が多すぎると、本発明の架橋物が耐酸敗ガソリン性、耐オゾン性に劣り、油による体積変化率が大い。

本発明において、飽和化1, 3-ブタジエン単位 (b) は、1, 3-ブタジエン単位 (a) が有している炭素-炭素二重結合が水素添加により飽和された構造を有するものである。飽和化1, 3-ブタジエン単位 (b) を含有させた重合体は、1, 3-ブタジエン単位 (a) を含有する重合体を水素添加し、1, 3-ブタジエン単位 (a) の一部または全部を飽和化1, 3-ブタジエン単位 (b) にすることにより得ることができる。また、1-ブテンを共重合することにより重合体中に飽和化1, 3-ブタジエン単位 (b) を含有させてもよい。さらに、エチレンを共重合させることにより、重合体中にエチレン単位が2つ連続した部分ができただけの場合、2つのエチレン単位で1つの飽和化1, 3-ブタジエン単位 (b) を構成する。

ニトリル基含有高飽和共重合ゴムの構造中の飽和化1, 3-ブタジエン単位 (b) の含有割合は、0～50重量%、好ましくは10～45重量%、より好ましくは15～40重量%である。飽和化1, 3-ブタジエン単位 (b) の含有割合が少なすぎると耐酸敗ガソリン性に劣る場合があり、多すぎると架橋物の油による体積変化が大きくなる。

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴム中の1, 3-ブタジエン単位 (a) と飽和化1, 3-ブタジエン単位 (b) との合計含有割合は、20～50重量%、好ましくは23～47重量%、より好ましくは25～45重量%である。1, 3-ブタジエン単位 (a) と飽和化1, 3-ブタジエン単位 (b) との合計含有割合が少なすぎると、架橋物がゴム弾性などに劣り、脆くなり、多すぎると油による体積変化が大きくなる。

α , β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体としては、アクリロニトリル; α -クロロアクリロニトリル、 α -ブromoアクリロニトリルなどの α -ハロゲノアクリロニトリル; メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどの α -アルキルアクリロニトリルなどが挙げられ、アクリロニトリルが好ましい。 α , β -エチレン性不飽和ニ

リル系単量体は複数種を併用してもよい。

ニトリル基含有高飽和共重合ゴムの構造中の α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位(c)の含有割合は、40～50重量%、好ましくは40～48重量%で、より好ましくは41～46重量%である。 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位(c)の含有割合が少なすぎると、架橋物の油による体積変化率が大きく、多すぎると架橋物のゴム弾性が劣る。

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴム中の単量体単位(d)は、1, 3-ブタジエン単位(a)、飽和化1, 3-ブタジエン単位(b)および α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位(c)のいずれでもない単量体単位である。単量体単位(d)を構成する単量体は、1, 3-ブタジエン、1-ブテンおよび不飽和ニトリル系単量体と共重合可能な単量体を重合することにより、ニトリル基含有高飽和共重合ゴム中に導入される。

これらの共重合可能な単量体としては、1-ブテン以外の α -オレフィン、1, 3-ブタジエン以外の共役ジエン系単量体、非共役ジエン系単量体、不飽和カルボン酸エステル類、芳香族ビニル系単量体、フッ素含有ビニル系単量体、不飽和モノカルボン酸、不飽和多価カルボン酸、その無水物などが挙げられる。

1-ブテン以外の α -オレフィンは、炭素数が3以上であり、好ましくは12以下のものである。プロピレン、4-メチルー1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。1-ブテンを除くのは、1-ブテンを共重合すると、飽和化1, 3-ブタジエン単位(b)を構成し、単量体単位(d)とはならないためである。

1, 3-ブタジエン以外の共役ジエン系単量体としては、炭素数が5以上であり、好ましくは炭素数が12以下のものである。イソプレン、2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどが挙げられる。

非共役ジエン系単量体としては、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエンなどが挙げられる。

α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル類としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、n-ドデシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどの炭素数1～18のアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレート；メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルメタクリレートなどの炭素数2～18のアルコキシアルキル基を有するアクリレートまた

はメタクリレート； α -シアノエチルアクリレート、 β -シアノエチルアクリレート、シアノブチルメタクリレートなどの炭素数2～18のシアノアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレート；2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどの炭素数2～18のヒドロキシアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレート；ジメチルアミノメチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートなどの炭素数1～18のアルキル基を有するアミノアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレート；トリフルオロエチルアクリレート、テトラフルオロブチルメタクリレートなどの炭素数2～18のフルオロアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレート；フルオロベンジルアクリレート、フルオロベンジルメタクリレートなどのフッ素置換ベンジルアクリレートまたはフッ素置換ベンジルメタクリレート；マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸n-ブチル、イタコン酸ジエチルなどの炭素数1～4のアルキル基を有する不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステルまたは不飽和ジカルボン酸ジアルキルエステル；などが挙げられる。

芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられる。

フッ素含有ビニル系単量体としては、フルオロエチルビニルエーテル、フルオロブチルビニルエーテル、トリフルオロメチルビニルエーテル、トリフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロブチルビニルエーテル、パーフルオロヘキシルビニルエーテルなどの炭素数2～10のフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルビニルエーテル；o-トリフルオロメチルスチレン、p-トリフルオロメチルスチレン、ペンタフルオロ安息香酸ビニル、ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンなどのフルオロ基を有するビニル芳香族置換体が挙げられる。

不飽和モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。

不飽和多価カルボン酸としては、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などが挙げられ、不飽和多価カルボン酸の無水物としては、無水イタコン酸、無水フマル酸、無水マレイン酸などが挙げられる。

ニトリル基含有高飽和共重合ゴム中の単量体単位(d)の含有割合は、10～35重量%、好ましくは11～33重量%、より好ましくは12～30重量%である。さ

らに、ニトリル基含有高飽和共重合ゴム中の単量体単位（d）の含有割合のは、8モル%以上、好ましくは8～30モル%、より好ましくは9～30モル%である。単量体単位（d）の含有割合が少なすぎると架橋物の油中硬化現象を抑制できず、多すぎると架橋物の機械的強度が著しく低下してしまう場合がある。

なお、エチレンも共重合可能である。しかし、エチレン単位は単独では単量体単位（d）であり、前述のようにエチレンが2分子が連続して重合すると連続する2つのエチレン単位は飽和化1，3-ブタジエン単位（b）を構成する。偶数分子が連続して重合した場合は、その半数の飽和化1，3-ブタジエン単位（b）が連続するが、奇数分子が連続して重合した場合は、その内一つの分子は一つの単量体単位（d）となり、残りの分子がその半数の飽和化1，3-ブタジエン単位（b）となる。そのため、エチレンを共重合すると、得られたゴムが本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴムであるかどうかは、分析しなければわからない場合がある。

後述のように、単量体単位（a）、単量体単位（c）および単量体単位（d）を含有する共重合体を水素化などの方法により飽和化する場合に、1，3-ブタジエン単位（a）の少なくとも一部が飽和化1，3-ブタジエン単位（b）になるのと同様に、単量体単位（d）の中には、不飽和結合の一部が構造が変わることもあるが、この飽和化された単量体単位も単量体単位（d）に含める。

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴム中の単量体単位（c）と単量体単位（d）との合計含有割合は、50～80重量%、好ましくは53～77重量%、より好ましくは55～75重量%である。単量体単位（c）と単量体単位（d）との合計含有割合が少なすぎるとニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物の油による体積変化が大きくなり、多すぎるとニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物がゴム弾性などに劣り、脆くなる。

なお、ニトリル基含有高飽和共重合ゴム中の単量体単位（a）、単量体単位（b）、単量体単位（c）および単量体単位（d）の各含有割合は、セミマイクロケルダール法による窒素含有量測定、赤外吸収スペクトル分析やヨウ素価測定による不飽和結合量の測定、赤外吸収スペクトル分析、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、熱分解ガスクロマトグラフィなどによる部分構造の同定、量比の測定などの複数の測定法を組み合わせることにより、各単量体単位の含有割合を求めることができる。一般的には、 $^1\text{H-NMR}$ による部分構造の同定、量比の測定が最も信頼性の高いが、 $^1\text{H-NMR}$ のチャート

のみでは複数のピークが重なるなどの原因で解析できない場合があり、他の方法と併用して解析することが望ましい。

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴムの数平均分子量は、好ましくは10,000～2,000,000、より好ましくは30,000～1,500,000、特に好ましくは50,000～1,000,000である。数平均分子量が小さすぎると、ゴムの粘度が下がりすぎ、引張強さなど機械的強度に劣る場合があり、大きすぎると、ゴムの粘度が上がりすぎ、加工性が悪くなる場合がある。

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴムの製造方法は、特に限定されないが、1,3-ブタジエン、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体およびこれらと共重合可能な単量体を共重合して得た共重合体を、水素添加により主鎖構造中の不飽和結合の少なくとも一部を飽和化する方法が簡便である。例えば、特開平8-100025号公報などで公知の方法、すなわち、乳化重合にて共重合ゴムを得、水素添加する方法などに準じればよい。

(架橋性ゴム組成物)

本発明の架橋性ゴム組成物は、上記ニトリル基含有高飽和共重合ゴムおよび架橋剤を必須成分とし、必要に応じて、その他の配合剤を含有してなるものである。

本発明で使用される架橋剤は、本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴスを架橋できる限り、特に限定されないが、硫黄架橋剤または有機化過酸化物架橋剤が好ましい。

硫黄架橋剤としては、粉末硫黄、沈降硫黄などの硫黄；4,4'-ジチオモルホリンやテトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、高分子多硫化物など有機硫黄化合物；などが挙げられる。ニトリル基含有高飽和共重合ゴム100重量部に対する硫黄架橋剤の使用量は、0.1～10重量部、好ましくは0.2～7重量部、より好ましくは0.3～5重量部である。硫黄架橋剤の使用量が少なすぎると、架橋密度が低下し、圧縮永久ひずみが大きくなり、多すぎると、耐屈曲疲労性が不十分となったり、動的発熱性が高くなる場合がある。

有機過酸化物架橋剤としては、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、パーオキシエステル類などが挙げられる。ジアルキルパーオキシドとしては、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-ヘキサン、1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソブ

ロピル) ベンゼンなどが挙げられる。ジアシルパーオキサイドとして、ベンゾイルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイドなどが挙げられる。パーオキシエステルとして、2, 5-ジメチルー2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなど)などが挙げられる。ニトリル基含有高飽和共重合ゴム100重量部当たりの有機過酸化物架橋剤の使用量は、0.5~8重量部、好ましくは0.5~7重量部、より好ましくは0.5~5重量部である。有機過酸化物架橋剤の使用量が少なすぎると架橋密度が低下し、圧縮永久ひずみが大きくなり、多すぎると架橋物のゴム弾性が不十分となる場合がある。

架橋剤は単独で使用しても、複数を併用しても良い。またクレー、炭酸カルシウム、シリカなどに分散させ、加工性を改良したものを使用してもよい。

架橋助剤は、特に限定されない。硫黄架橋剤と組み合わせて用いられる架橋助剤としては、亜鉛華、チウラム系架橋促進剤、グアニジン系架橋促進剤、スルフェンアミド系架橋促進剤、チアゾール系架橋促進剤、ジチオカルバメート系架橋促進剤などが挙げられる。チウラム系架橋促進剤としては、テトラメチルチウラムダイサルファイド、テトラエチルチウラムダイサルファイド、N, N'-ジメチルーN, N'-ジフェニルチウラムダイサルファイドなどが挙げられる。グアニジン系架橋促進剤としては、ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニドなどが挙げられる。スルフェンアミド系架橋促進剤としては、N-シクロヘキシルー2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N, N'-ジイソプロピルー2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-第三ブチルー2-ベンゾチアジルスルフェンアミドなどが挙げられる。チアゾール系架橋促進剤としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィドなどが挙げられる。ジチオカルバメート系架橋促進剤としては、ジメチルジチオカルバミン酸テルル、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛などが挙げられる。

また、有機過酸化物架橋剤と組み合わせて用いられる架橋助剤としては、トリメチロールプロパントリメタクリレート、N, N'-*m*-フェニレンジマレイミド、トリアリスイソシアヌレート、多官能メタクリレートモノマー、アクリル酸金属塩、メタクリル酸金属塩などが挙げられる。これらは目的に応じて複数使用しても良い。

本発明のゴム組成物には、必要に応じて、本発明の効果を阻害しない範囲で、補強材、充填剤、老化防止剤、酸化防止剤、光安定剤、スコーチ防止剤、架橋遅延剤、可

塑剤、加工助剤、滑剤、粘着剤、潤滑剤、難燃剤、防黴剤、帯電防止剤、着色剤などの添加剤をさらに配合することができる。

また、本発明のゴム組成物の特性を実質的に損なわない限り、他のゴム、エラストマーあるいは樹脂成分、例えば、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、アクリルゴム、スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、クロロプレンゴムオレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリシロキサン系エラストマーなどを配合することもできる。

さらに、これらの成分を配合する場合、本発明の効果を実質的に阻害しない範囲で、本発明のゴム組成物には、これらのゴム、エラストマーあるいは樹脂成分を架橋させるための架橋剤、架橋助剤などの配合量を追加してもよい。

本発明のゴム組成物は、ゴム、架橋剤および必要に応じて配合する配合剤をロール混合、バンバリー混合、スクリュウ混合、溶液混合などの適宜の混合方法により配合することによって調製することができる。各成分の混合の順序については、特に限定されない。ゴムに充填剤などの熱で分解しにくい成分を十分に混合した後、熱で分解しやすいものである架橋剤、架橋促進剤などの架橋反応を起こす配合剤は、架橋開始温度以下でなるべく短時間に混合することが好ましい。

(架橋物)

本発明の架橋物は、上記の架橋性ゴム組成物を架橋したものである。

本発明の架橋物の製造方法は、特に限定されない。架橋物の形状などの必要に応じて、成形と架橋を同時に行うか、成形後に架橋すればよい。例えば、成形と架橋を同時に行う方法としては、圧縮成形、トランスファー成形、射出成形などが例示される。成形後に架橋する方法としては、例えば、押出成形で成形し、加硫釜などで架橋する方法がある。

また、本発明のゴム組成物は、加熱すると架橋し架橋物となる。架橋する場合の温度は、好ましくは130～210℃、より好ましくは140～200℃である。温度が低すぎると架橋時間が長時間必要となったり、架橋密度が低くなる場合があり、逆に温度が高すぎる場合は、架橋が短時間で進行し目的とする形状にならない成形不良になる場合がある。

一度架橋（一次架橋）した後で、架橋物を加熱して二次架橋させてもよい。この場

合の全架橋時間は、架橋方法、架橋温度、形状などにより異なるが、1分以上、20時間以下の範囲が架橋密度と生産効率の面から好ましい。

加熱方法としては、プレス加熱、蒸気加熱、オープン加熱、熱風加熱などのゴムの架橋に用いられる方法を適宜選択すればよい。

以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、各特性は次のようにして測定した。以下、特に明記しない限り、重合組成、配合組成限り、部および%は、重量基準である。

引張強さ、破断時伸び

ゴム架橋物の破断強度、破断時伸びは、厚さ2mmのシート状架橋物から打ち抜いたダンベル状3号形の試験片を用いて、JIS K6251に準じて、引張速度500mm/分で測定した。引張強さが小さく、破断時伸びが小さいほど、製品の取り付けにて不具合が生じやすい。

硬さ

架橋ゴム組成物の硬さは、厚さ2mmのシート状架橋物から打ち抜いた25mm×15mm角の試験片を用いて、JIS K6253に準じて、IRHDマイクロ硬さ計を用いて測定した。

体積変化率

架橋ゴム組成物の体積変化率は、厚さ2mmのシート状架橋物から打ち抜いた25mm×15mm角の試験片を用い、試験油Fuel D（イソオクタンとトルエンとを容積比3：2で混合したもの）に40℃、140時間浸漬した後、JIS K6258に準じて測定した。

硬化現象確認

試験油Fuel Dに、縮合芳香族化合物であるアントラセンとフェナントレンとの重量比1：1の混合物を加えた縮合芳香族化合物濃度2%の添加油を調製する。この添加油と縮合芳香族の添加されていないFuel D（以下、無添加油という）のそれぞれに、厚さ2mmのシート状架橋物より打ち抜いた25mm×15mm角の試験片を40℃の雰囲気下で10日浸漬する。その後、48時間真空乾燥を行い、試験片の硬さを測定した。添加油に浸漬後の試験片硬さと無添加油に浸漬後の硬さの差を硬化の程度の指標として示した。一般には、この硬さの差が5ポイント以上の場合に、硬化現象が発生したものと判断される。

耐酸敗ガソリン性試験

F u e l C (イソオクタンとトルエンとを容積比 1 : 1 で混合したもの) に濃度が 3 % になるよう過酸化ラウロイルを添加した試験油に、厚さ 2 mm のシート状架橋物より打ち抜いた 25 mm × 15 mm 角の試験片を 40 °C で 240 時間浸漬する。その後、試験片を取り出し、23 °C にて 24 時間真空乾燥し、試験片を 180 ° 折り曲げ、外側表面に亀裂の発生の有無を目視にて確認した。一般には、亀裂発生が見られた場合は、酸敗ガソリンに対する耐久性が無いと判断する。

実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 7

表 1 または表 2 に示す単量体単位を含有するニトリル基含有高飽和共重合ゴム 100 部に、カーボンブラック N762 (旭カーボン社製、旭 #50、粒径約 80 nm、比表面積約 23 m²/g) 30 部およびステアリン酸 1 部をジャケット温度を 50 °C に調整した密閉式混合機を用いて混練し、表面温度を 50 °C に調節されたオープンロールでテトラエチルチウラムダイサルファイド (大内新興社製、ノクセラー TET) 1.5 部および N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド (大内新興社製、ノクセラー CZ) 1.5 部を同時に、次いで、硫黄 (細井化学工業社製、325 メッシュ) 0.5 部、酸化亜鉛 (正同化学工業社製、酸化亜鉛 2 種、純度 99.5 % 以上) 5 部の順序で添加した。得られた組成物を、160 °C、20 分、9 MPa でプレス成型し、試験片を得て、物性を測定した。結果を表 1 および表 2 に示す。

実施例 8

表 1 に示す単量体単位を含有するニトリル基含有高飽和共重合ゴム 100 部に、カーボンブラック N550 (旭カーボン社製、旭 #60、粒径約 45 nm、比表面積約 40 m²/g) 50 部、置換ジフェニルアミン (ユニロイヤル・ケミカルズ社製、Naugard 445) 1 部および 2-メルカプトメチルベンゾチアゾールの亜鉛塩 (大内新興社製、ノクラック MBZ) 1 部をジャケット温度を 50 °C に調整した密閉式混合機を用いて混練し、表面温度を 50 °C に調節されたオープンロールで 1,3-ビス (t-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン (ハーキュレス社製、Vulcup 40KE) を添加した。得られた組成物を、170 °C、20 分、9 MPa でプレス成型し、試験片を得て、物性を測定した。結果を表 1 に示す。

ニトリル基含有高飽和共重合ゴムの単量体単位含有割合は、¹H-NMR、よう素価測定、セミマイクロケルダール法による窒素含有量測定に基づいて求めた値であるが、

重合において用いられた単量体の量と残存した単量体の量との差に矛盾しないことを確認した。

表 1

| | 実施例 | | | | | | | |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| ニトリル基含有高飽和共重合ゴムの単量体単位組成 | | | | | | | | |
| (a) 1, 3-ブタジエン単位 (重量%) | 7 | 7 | 5 | 5 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| (b) 水素化ブタジエン単位 (重量%) | 28 | 19 | 29 | 32 | 38 | 34 | 34 | 34 |
| (c) アクリロニトリル単位 (重量%) | 44 | 44 | 45 | 42 | 44 | 42 | 42 | 42 |
| ブチルアクリレート単位 (重量%) | 21 | 30 | 21 | 21 | | | | |
| (d) イソプレン単位 (重量%) | | | | | 12 | 18 | | |
| スチレン単位 (重量%) | | | | | | | 18 | 18 |
| 単量体単位 (d) (モル%) | 10 | 15 | 10 | 10 | 10 | 15 | 10 | 10 |
| 単量体単位 (a) + (b) (重量%) | 35 | 26 | 34 | 37 | 44 | 40 | 40 | 40 |
| 数平均分子量 ($\times 10^{-3}$) | 90 | 91 | 89 | 91 | 88 | 90 | 90 | 87 |
| 常態物性 | | | | | | | | |
| 引張強さ (MPa) | 17 | 15 | 18 | 19 | 21 | 20 | 22 | 23 |
| 伸び (%) | 480 | 460 | 480 | 450 | 460 | 480 | 460 | 350 |
| 硬さ (IRHD-micro) | 65 | 63 | 63 | 62 | 62 | 63 | 62 | 78 |
| Fuel D浸漬試験 | | | | | | | | |
| 体積変化率 | 32 | 31 | 35 | 38 | 38 | 42 | 42 | 43 |
| 硬化現象確認 | | | | | | | | |
| 硬さの差 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 耐酸敗ガソリン性試験 | | | | | | | | |
| 表面亀裂の有無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 |

表 2

| | 比較例 | | | | | |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| ニトリル基含有高飽和共重合ゴムの単量体単位組成 | | | | | | |
| (a) 1, 3-ブタジエン単位 (重量%) | 6 | 6 | 7 | 5 | 6 | 8 |
| (b) 水素化ブタジエン単位 (重量%) | 50 | 47 | 41 | 50 | 9 | 39 |
| (c) アクリロニトリル単位 (重量%) | 44 | 44 | 44 | 25 | 50 | 38 |
| (d) ブチルアクリレート単位 (重量%) | | 3 | 8 | 20 | 35 | 15 |
| 単量体単位 (d) (モル%) | 0 | 1 | 4 | 9 | 18 | 7 |
| 単量体単位 (a) + (b) (重量%) | 56 | 53 | 48 | 55 | 15 | 47 |
| 数平均分子量 ($\times 10^{-3}$) | 87 | 92 | 91 | 89 | 90 | 92 |
| 常態物性 | | | | | | |
| 引張強さ (MPa) | 27 | 25 | 20 | 17 | 10 | 23 |
| 伸び (%) | 580 | 520 | 510 | 510 | 430 | 560 |
| 硬さ (IRHD-micro) | 63 | 62 | 61 | 60 | 68 | 60 |
| Fuel D 浸漬試験 | | | | | | |
| 体積変化率 | 35 | 35 | 36 | 70 | 25 | 48 |
| 硬化現象確認 | | | | | | |
| 硬さの差 | 20 | 17 | 7 | 0 | 0 | 8 |
| 耐酸敗ガソリン性試験 | | | | | | |
| 表面亀裂の有無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 |

なお、表中のイソプレン単位含有割合は、飽和化イソプレン単位も含めた含有割合である。飽和化共役ジエン単位である飽和化1, 3-ブタジエン単位と飽和化イソプレン単位は、 $^1\text{H-NMR}$ でその量比を求め、残存する主鎖の不飽和結合量に基づいて、それぞれの含有割合を求めた。

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴムは、適度の引張強さ、伸びおよび硬さを有し、油中での体積変化も小さく、油中での硬化現象も認められず、さらに、耐酸敗ガソリン性にも優れる。

それに対し、単量体単位 (a) と単量体単位 (b) の合計含有割合が多く、単量体単位 (d) を含有しないニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物 (比較例 1)、単量体単位 (a) と単量体単位 (b) の合計含有割合が多く、単量体単位 (d) の含有割合が少ないニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物 (比較例 2、3)、単量体単

位（d）の含有割合が重量％では十分であるが、モル％では不足であるニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物（比較例6）では、伸びが大きく、油中で硬化してしまう問題がある。

単量体単位（c）の含有割合が少ないニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物（比較例4）では、伸びが大きく、油中での体積変化率が大きいう問題がある。

単量体単位（c）と単量体単位（d）の合計含有割合が多すぎるニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物（比較例5）では、引張強さに劣るという問題がある。

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴムは、耐酸敗ガソリン性を有し、油中での体積変化も小さく、縮合芳香族化合物が含まれた油中であっても硬化しないという優れた耐油性を有し、常態物性にも優れる。

産業上の利用分野

本発明の架橋物は、例えば自動車などの輸送機械、一般機器・装置、電子・電気、建築などの幅広い分野において、シール材、緩衝・保護材、電線被覆材、工業用ベルト類、ホース類、シール類、ダイヤフラム類、ブーツ類、ロール類などの材料として有用である。特に、自動車燃料用ホースまたはシールの材料として有用である。

請 求 の 範 囲

1. 1, 3-ブタジエン単位 (a) 0~20重量%、飽和化1, 3-ブタジエン単位 (b) 0~50重量%、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位 (c) 40~50重量%およびこれら以外の単量体単位 (d) 10~35重量%かつ8モル%以上からなり、単量体単位 (a) と単量体単位 (b) との合計含有割合が20~50重量%であるニトリル基含有高飽和共重合ゴム。
2. 1, 3-ブタジエン単位 (a) 0~15重量%、飽和化1, 3-ブタジエン単位 (b) 10~45重量%、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位 (c) 40~48重量%およびこれら以外の単量体単位 (d) 11~33重量%かつ8~30モル%からなり、単量体単位 (a) と単量体単位 (b) との合計含有割合が23~47重量%である請求の範囲第1項記載のニトリル基含有高飽和共重合ゴム。
3. 1, 3-ブタジエン単位 (a) 0~10重量%、飽和化1, 3-ブタジエン単位 (b) 15~40重量%、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位 (c) 41~46重量%およびこれら以外の単量体単位 (d) 12~30重量%かつ9~30モル%からなり、単量体単位 (a) と単量体単位 (b) との合計含有割合が25~45重量%である請求の範囲第2項記載のニトリル基含有高飽和共重合ゴム。
4. 単量体単位 (c) と単量体単位 (d) との合計含有割合が50~80重量%である請求の範囲第1~3項のいずれかに記載のニトリル基含有高飽和共重合ゴム。
5. 単量体単位 (c) と単量体単位 (d) との合計含有割合が55~75重量%である請求の範囲第1~3項のいずれかに記載のニトリル基含有高飽和共重合ゴム。
6. 1, 3-ブタジエン、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体およびこれらと共重合可能な単量体を共重合して得た共重合体を、水素添加したものである請求の範囲第1~5項のいずれかに記載のニトリル基含有高飽和共重合ゴム。
7. α , β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体がアクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -ブromoアクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびエタクリロニトリルから選ばれたものである請求の範囲第1~6項のいずれかに記載のニトリル基含有高飽和共重合ゴム。
8. 数平均分子量が10,000~2,000,000である請求の範囲第1~7項のいずれかに記載のニトリル基含有高飽和共重合ゴム。

9. 請求の範囲第1～8項のいずれかに記載のニトリル基含有高飽和共重合ゴム100重量部に対し、硫黄架橋剤0.1～10重量部または有機過酸化物架橋剤0.5～8重量部を含有する架橋性ゴム組成物。

10. 請求の範囲第6または7項記載の架橋性ゴム組成物を架橋してなる架橋物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F 20/42, C08L 33/18, C08L 15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F 20/42, C08L 33/18, C08L 15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA ONLINE (CA & REGISTRY file)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP, 5-9337, A (MITSUBISHI KASEI CORP.), 19 January, 1993 (19.01.93), Claims; Par. No. [0009] (Family: none) | 1-10 |
| A | JP, 62-156144, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 11 July, 1987 (11.07.87), Claims (Family: none) | 1-10 |
| A | JP, 62-212405, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 18 September, 1987 (18.09.87), Claims (Family: none) | 1-10 |
| A | JP, 58-37034, A (Nippon Zeon Co., Ltd., et al.), 04 March, 1983 (04.03.83), Claims; page 3, upper right column, line 18 to page 5, upper right column, line 9; Tables 1-4 & DE, 3229871, A & US, 4421884, A | 1-10 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
04 December, 2000 (04.12.00)Date of mailing of the international search report
12 December, 2000 (12.12.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

8

9

10

11

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/07160

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08F 20/42, C08L 33/18, C08L 15/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08F 20/42, C08L 33/18, C08L 15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA ONLINE(CA & REGISTRY file)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | JP, 5-9337, A(三菱化成株式会社)、19. 1月. 1993(19. 01. 93)、特許請求の範囲、段落番号[0009](ファミリーなし) | 1-10 |
| A | JP, 62-156144, A(日本合成ゴム株式会社)、11. 7月. 1987(11. 07. 87)、特許請求の範囲(ファミリーなし) | 1-10 |
| A | JP, 62-212405, A(日本合成ゴム株式会社)、 | 1-10 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 12. 00

国際調査報告の発送日

12.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

印

4J

8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3494

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | 18. 9月. 1987(18. 09. 87)、特許請求の範囲 (ファミリーなし) JP, 58-37034, A(日本ゼオン株式会社 外2名)、 4. 3月. 1983(04. 03. 83)、特許請求の範囲、第3 頁右上欄18行~第5頁右上欄9行及び第1表~第4表 & DE, 3229871, A & US, 4421884, A | 1-10 |